

(54) FOAMED PLASTIC

- (11) 58-37032 (A) (43) 4.3.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-134934 (22) 28.8.1981
 (71) JIYUNKOUSHIYA K.K. (72) YOUSUKE SUZUKI
 (51) Int. Cl.³. C08J9/12

PURPOSE: An inexpensive foamed plastic excellent in mechanical strength, etc., and suitable as a low-dielectric constant dielectric, etc., for use with electrical wires, prepared by melt-molding a blend of a resin matrix and stretched porous resin pieces.

CONSTITUTION: The purpose foamed plastic is prepared by blending stretched porous resin pieces (e.g., stretched porous tetrafluoroethylene resin pieces) with a resin matrix such as a tetrafluoroethylene/perfluoroalkyl vinyl ether copolymer resin. Thus, the air trapped within the stretched porous resin pieces expands during the heat melt molding and forms air bubbles within the resin matrix. These bubbles allow the resin matrix to expand to form a foamed plastic. It is also possible to control the expansion ratio of the produced foamed plastic by varying the porosity and size of the porous resin pieces. Besides, the porous resin pieces remain as such in the resin matrix, so that a foamed plastic having excellent mechanical strength can be obtained.

(54) EXPANDED THERMOPLASTIC SYNTHETIC RESIN PARTICLE

- (11) 58-37033 (A) (43) 4.3.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-135388 (22) 31.8.1981
 (71) NIPPON STYREN PAPER K.K. (72) SHIYOUHEI YOSHIMURA(3)
 (51) Int. Cl.³. C08J9/22, B29D27/00

PURPOSE: The titled resin particles excellent in strength, elastic recovery, etc., and suitable as a cushion material, etc., prepared by extruding a resin through an extruder to give a molecular orientation along the longitudinal direction, comminuting the extrude into slim particles, impregnating the particles with a blowing agent and pre-expanding the particles.

CONSTITUTION: A thermoplastic synthetic resin such as polyethylene or polypropylene is heat-molten within an extruder and extruded through the nozzle into fiber. This fiber is stretched to give a molecular orientation such that the ratio of the molecular orientation in the longitudinal direction α to the molecular orientation in the direction crossing the longitudinal direction β (α/β) is 1.2~4. Next, the stretched fiber-form resin is comminuted into spheroidal or rod-like particles of which the length in the longitudinal direction is 1.2~5 times the longest length in the direction crossing the longitudinal direction. The obtained particles are impregnated with a blowing agent such as dichlorodifluoromethane and pre-expanded to form the purpose resin particles.

(54) OIL-RESISTANT RUBBER COMPOSITION

- (11) 58-37034 (A) (43) 4.3.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-125681 (22) 11.8.1981
 (71) NIPPON ZEON K.K.(2) (72) MOTOFUMI OYAMA(1)
 (51) Int. Cl.³. C08L9/00, C08L9/02, C08L33/18

PURPOSE: To provide a rubber compsn. having improved oil resistance and solvent crazing resistance useful as fuel hose, by mixing partially hydrogenated unsaturated nitrile/conjugated diene copolymer rubber with specific liq. copolymer.

CONSTITUTION: Partially hydrogenated unsaturated nitrile/conjugated diene copolymer rubber (1) is prepd. by copolymerizing an unsaturated nitrile (e.g., acrylonitrile) with a conjugated diene (e.g., butadiene or isoprene), and hydrogenating at least 50% of conjugated diene units of the obtained copolymer rubber. Liq. copolymer (2) having number-average molecular weight of 500~1,000 is prepd. by copolymerizing 10~80wt% conjugated diene, 10~70wt% unsaturated nitrile and 0~20wt% copolymerizable vinyl monomer (e.g., acrylic acid). The titled rubber compsn. is prepd. by mixing 98~50pts.wt. rubber (1) and 2~50pts.wt. liq. copolymer (2).

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—37034

⑪ Int. Cl.³
C 08 L 9/00
9/02
33/18

識別記号

庁内整理番号
6681—4 J
6681—4 J
7308—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 耐油性ゴム組成物

① 特 願 昭56—125681

② 出 願 昭56(1981)8月11日

⑦ 発 明 者 尾山元文
横須賀市ハイランド4—33—11

⑧ 発 明 者 橋本欣郎
横浜市港南区日野町4385

① 出 願 人 日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目6
番1号

① 出 願 人 トヨタ自動車株式会社
豊田市トヨタ町1番地

① 出 願 人 豊田合成株式会社
愛知県西春日井郡春日村大字落
合字長畑1番地

明 細 書

1. 発明の名称

耐油性ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

共役ジエン単位部分が少なくとも50%水素化された部分水素化不飽和ニトリル—共役ジエン系共重合ゴム(Ⅰ)98~50重量部と共役ジエン10~80重量部、不飽和ニトリル10~70重量部、および前記の単量体と共重合可能なビニル系単量体0~20重量部とからなる数平均分子量が500~10000の液状共重合体(Ⅱ)2~50重量部〔(Ⅰ)+(Ⅱ)=100重量部〕から成る耐油性ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は部分水素化不飽和ニトリル—共役ジエン系共重合ゴムと液状の不飽和ニトリル—共役ジエン系共重合体とから成る優れた耐溶剤亀裂性を有する耐油性ゴム組成物に関するものである。

一般に高分子物質が溶剤に接触したときに亀裂

が発生、成長する現象はプラスチックにおいてはソルベントクラックとして良く知られているが、加硫ゴムにおいても溶剤に接した場合、空気中では容易に破断を生じないような低伸長下においても短時間で破断に到る現象がしばしば観察される。

このような現象の発生は自動車用ゴム部品、特にガソリンと接した状態で使用される燃料用ホースなどでは安全上特に重大な問題となる。

さらに近年社会的要請として実施されるに到つたガソリンの無鉛化に伴いオクタン価向上のためガソリン中の芳香族成分の割合も高められ、このようなガソリンにアクリロニトリル—ブタジエン共重合ゴムを主体とする従来のゴム材料が接すると溶剤亀裂が生じ易くなり実用上問題となつていた。

耐溶剤亀裂性を改善するための種々の提案がなされているが、アクリロニトリル—ブタジエンおよび/またはイソプレン—α,β—不飽和カルボン酸から成る液状共重合体とアクリロニトリル—ブタジエン共重合ゴムから成る耐油性ゴム組成物

(特公昭50-27486号)の使用は特に顕著な効果を示し、実用化されている代表的なものとなっている。

本発明者等は各種溶剤に対する従来以上の耐溶剤亀裂性を有するゴム組成物に対する市場の要望を満足さすべく鋭意研究を重ねた結果、本発明において新たなゴム組成物を見出したものである。

したがって、本発明の目的はガソリン、芳香族系溶剤、アルコール等の各種溶剤と接触使用する際に優れた耐溶剤亀裂性を有する耐油性ゴム組成物を提供することにある。

本発明の目的は、共役ジエン単位部分が少なくとも50モル水素化された部分水素化不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合ゴム(Ⅲ)98～50重量部と共役ジエン10～80重量部、不飽和ニトリル10～70重量部、および前記の単合体と共重合可能なビニル系単合体0～20重量部とからなる数平均分子量が500～10,000の液状共重合体(Ⅱ)2～50重量部〔(Ⅲ)+(Ⅱ)=100重量部〕から成る耐油性ゴム組成物を用いることにより達成さ

れる。

本発明のゴム組成物は耐溶剤亀裂性に優れているだけでなく、耐熱老化性にも優れているので、最近要求が強くなっている過酷な条件下の耐油性、耐熱性をも十分に満足するものである。

本発明で使用する部分水素化不飽和ニトリル-共役ジエン系ゴムは乳化重合あるいは溶液重合等で製造される不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合ゴムを通常の方法(例えば特公昭45-39275、特開昭50-71681などに記載された方法)によつて該ゴム中の共役ジエン単位部分を水素化したものである。

水素化される共重合ゴムはアクリロニトリルあるいはメタクリロニトリルなどの不飽和ニトリルと1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどの共役ジエンの少なくとも1種とを共重合させたもの、あるいは共役ジエンの一部をアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸などのメタルエステル、ブチルエステル、2-エチルヘキシルエステルなどの不飽和カルボン酸エス

テル、N-メチロールアクリルアミドなどのN-メチロールアクリルアミドなどで置換し共重合させたもの等が含まれる。

具体的にはアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-メタルアクリレート共重合ゴムなどが例示できるがアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムが最も適している。

該共重合ゴム中の結合不飽和ニトリル量は何ら制限はないが通常10～70重量部であり、用途(接する溶剤)に応じてこの範囲で適宜決定することができる。

該共重合ゴム中の共役ジエン単位部分の水素化度は少なくとも50%であり、好ましくは70～98%である。50%未満では耐溶剤亀裂性ならびに耐熱性の改善はわずかである。98%を超えると炭化による加硫が極めて遅くなり実用的でない。

本発明に用いられる液状共重合体は、前記の部分水素化共重合ゴムとの相溶性の点および、本発明組成物が優れた耐溶剤亀裂性ならびに強度特性を示すために不飽和ニトリル10～70重量部、好ましくは20～50重量部、共役ジエン20～80重量部、好ましくは25～75重量部、不飽和ニトリルおよび共役ジエンと共重合可能なビニル系単合体0～20重量部、好ましくは0.1～15重量部から組成されるものである。

不飽和ニトリルおよび共役ジエンは部分水素化共重合ゴムの項で記載したとおりであり、不飽和ニトリルとしてはアクリロニトリルが、共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。

不飽和ニトリルおよび共役ジエンと共重合可能なビニル系単合体としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸またはそのエステル、2-ビニルピリジンなどのビニルピリジン系単合体、N-メチロールアクリルアミドなどのN-メチロールアルキル(C₄以下)アミドな

どが含まれるが、特に好ましいものはアクリル酸、メタクリル酸である。

また液状共重合体の数平均分子量は500~10000であり、500未満では溶剤に容易に抽出され耐溶剤の製性は得られないし、10000を越えると耐溶剤の製性は低下する。好ましくは1000~5000である。

本発明の液状共重合体は例えば通常の乳化重合の手法により分子量調節剤としてのヒードデシルメルカプタン等のメルカプタン類を多量に使用することによつて容易に得ることができる。

本発明のゴム組成物は部分水酸化共重合ゴム(Ⅲ) 98~50重量部と液状共重合体(Ⅱ) 2~50重量部とを、総計が100重量部〔(Ⅲ)+(Ⅱ)=100重量部〕となるように混合したものである。液状共重合体が2重量部未満では耐溶剤の製性は改善されず、50重量部を越えると組成物の粘度が低下して、圧縮永久歪などの特性に悪影響を及ぼすので実用上好ましくない。これら2種の成分はラテックス状態であるいは溶剤中で混合しても、さら

にロール、パンバリー等の混合機械によつて混合してもよい。

このようにして調製された本発明のゴム組成物は、微粉加硫または過酸化物加硫などのような通常の方法によつて加硫される。加硫剤のほかに、初効剤、充てん剤、硬化剤、老化防止剤などのゴム工業で常用される各種配合剤をも適宜加えることができる。

本発明のゴム組成物は耐溶剤性ならびに耐熱性の要求される燃料用ホース、農機用ロール、耐溶剤性の要求される印刷用、紡績用、製紙用、染色用などのロールとして、またオイルシール、ローリング、ダイヤフラムあるいはガスケットなどのシール材として極めて好適なものである。

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。本発明で使用する水酸化度はヨウ素価法により求めたものである。

実施例 1

容積10ℓのオートクレーブに結合アクリロニトリル 45重量部、ムーニー粘度(M L 1+1, 100℃)

第 1 表

混合処方

単合体(第2表参照)	100 (重量部)
水	250
ジブチルナフタレンスルホン酸ソーダ	3.0
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1.0
微粉ソーダ	0.2
微粉	0.1
過微粉カリ	0.5
ヒードデシルメルカプタン	変量(第2表参照)

第 2 表

試料名	混合条件				混合体の性状	
	仕込み単合体			仕込みヒードデシルメルカプタン	結合アクリロニトリル(重量部)	数平均分子量
	アクリロニトリル	ブタジエン	メタクリル酸			
A	42	54	4	10.0	40.6	2040
B	45	55	0	12.0	43.5	1930
C	45	52	3	11.0	43.5	1890
D	42	54	4	20.0	40.8	870
E	42	45	15	10.0	40.2	1910
F	33	54	3	3.5	31.0	5800
G	33	55 ⁰	4	9.0	31.2	1870
H	33	52	5 ⁰⁰	9.0	31.5	2070

○ ブタジエンの代りにイソブレンを用いた。
 ○○ メタクリル酸の代りにアクリル酸を用いた。

50のアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(以下NBRと略記する)1kg、アセトン4kgを張り込み、該ゴムを溶解させた後、活性炭(平均粒径3μ)に3~5重量部のPdを担持させた触媒20gを添加し、系内を真空で置換後、水素圧50kg/cm²、反応温度50℃、反応時間1~4時間で水素化反応を行い、水素化率45%, 70%, 90%の3種の部分水酸化NBRを調製した。

実施例 2

第1表に示す混合処方に従つて、内容積10ℓのオートクレーブを用い、55℃で単合体の硫化率が85%以上になるまで反応させた。反応終了後、ラテックスにフェノール系の老化防止剤を添加し、微粉アルミニウムの微粉水溶液で脱酸し、水洗後、減圧乾燥器で乾燥し、液状の共重合体を得た。得られた共重合体の結合アクリロニトリル量(重量部)はヤエルダール法により、数平均分子量はエブリオメーターによつて測定した。これらの混合体の性状を第2表に示す。

実施例 1

参考例1で得られた結合アクリロニトリル量が45重量%でブタジエン単位部分の水素化度がそれぞれ45%, 70%, 90%の3種の部分水素化NBRならびにNBRをそれぞれ参考例2で調製した液状共重合体(A)と第2表に記載した割合で冷却ロール上で混合し、次いで第3表の配合処方に従って各種配合剤を添加、混合してゴム配合物を得た。これらのそれぞれを160℃で20分加圧加熱することによつて加硫物を得た。

第3表 配合処方

ゴ ム (第2表記載)	100 (重量部)
ステアリン酸	1
亜鉛華 #3	5
硫 黄	0.5
BR-F カーボンブラック	80
可 塑 剤	20
〔ジ- (ブトキシ・エトキシ・エチル) アジペート〕	
テトラメチルチウラムジスルフィド	2
2-メルカプトベンゾチアゾール	0.5
N-フェニル-N'-イソプロピル	1
p-フェニレンジアミン	
オクテル化ジフェニルアミン	1

加硫物の特性をJIS K-6301 に準じて測定した。

耐溶剤亀裂性は以下の方法に依つた。

幅10mm、長さ100mm、厚さ2mmの短棒状試験の中央部に20mm間隔の縦線を引き、縦線間の中央部に縦線と平行に幅2mmの切傷をカミソリで裏側まで突き抜けるように入れる。この試験片を任意の長さに伸長できる治具に取付けた後、伸長率100%となるよう伸ばす。

このように伸長された状態の試験片を40℃の所定の試験用溶剤中に浸漬し、破断するまでの時間

を測定する。

結果を第2表に示す。

第 2 表

試験項目	試験番号	比較例				本発明例	
		1	2	3	4	5	6
NBR 水素化率	0%	100		80			
	45%				80		
	70%					80	
	90%		100				80
液状共重合体 A		0	0	20	20	20	20
加硫特性							
引張強さ (kg/cm ²)		147	168	126	123	117	125
伸び (%)		530	460	640	650	650	710
300% 引張応力 (kg/cm ²)		105	132	77	77	75	78
硬 さ (JIS)		62	70	57	59	62	65
耐熱老化性 (テストチューブ式, 125℃×168時間)							
引張強さ変化率 (%)		-8	-5	-9	+2	+6	-6
伸び変化率 (%)		-48	-35	-47	-47	-44	-35
硬 さ 変 化 (ポイント)		+9	+4	+10	+9	+6	+4
耐溶剤亀裂性 (破断までの時間, 秒)							
イソオクタン/トルエン (体積比 50/50)		28	30	144	590	9700	12600
トルエン		17	52	70	156	1950	2000
アセトン		5	11	20	26	204	220
酢酸エチル		14	49	50	79	1550	1650
トリクレン		11	24	39	48	460	470
メタノール		88	500	400	970	70000 でも破断 しない	70000 でも破断 しない

第2表の結果から、本発明の部分水素化されたNBR/不飽和ニトリル共役ジエン系液状共重合体混合物は、従来のNBR/不飽和ニトリル共役ジエン系液状共重合体混合物に比し、驚くべきことに耐溶剤亀裂性が大巾に改良された耐油性ゴム組成物であることがわかる。

実施例 2

参考例1と同様にして調整した結合アクリロニトリル41重量%及び50重量%、ブタジエン単位部分の水素化率がいずれも90%の部分水素化NBRのそれぞれと参考例2で調製した液状共重合体(A)とを冷却ロール上で混合して重量比80/20の混合物を作つた。第1表の配合処方記載の各種配合剤を冷却ロール上で混合しゴム配合物となし、これを160℃で20分間、加圧、加熱することによつて調整した加硫物について、実施例1と同様の試験を行つた。結果を第3表に示す。

第 3 表

試験項目	実験番号	比較例				本発明例	
		7	8	9	10	11	12
NBR(41)* 水素化率	0	100		80			
NBR(41)*	90		100			80	
NBR(50)*	0				80		
NBR(50)*	90						80
液状共重合体 A		0	0	20	20	20	20
加 強 特 性							
引 張 強 さ (kg/cm ²)		145	157	122	128	125	129
伸 び (%)		550	460	650	590	690	640
500%引張応力 (kg/cm ²)		100	125	76	90	73	89
硬 さ (JIS)		42	70	56	57	64	65
耐 溶 剤 亀 裂 性 (破断までの時間、秒)							
イソオクタン/トルエン (体積比 50/50)		21	28	90	93	13100	13600
トルエン		15	30	63	90	2050	2200
アセトン		4	10	20	25	225	257
酢酸エチル		12	37	48	50	1600	1670
トリクレン		11	23	35	40	470	500
メタノール		87	460	460	490	70000 でも破断 しない	70000 でも破断 しない

*) () 内の数値は結合アクリロニトリル量(重量%)を要す。

実施例 3

参考例 1 で調整した結合アクリロニトリル 4.5 重量%、ブタジエン単位部分の水素化率 90% の部分水素化 NBR と参考例 2 で調製した液状共重合体 (B~H) との混合物 (第 4 表参照) を用い、実施例 1 と同様にして第 1 表の配合処方および加硫条件に従って調整した加硫物について実施例 1 と同様に耐溶剤亀裂性を評価した。結果を第 4 表に示す。

第 4 表

試験項目	実験番号	比較例		本 発 明 例							
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
NBR 水素化率	0%	80	80								
	90%			80	80	90	70	60	70	70	70
液状共重合体		(B)	(C)	(D)	(B)	(C)	(C)	(E)	(F)	(G)	(H)
		20	20	20	20	10	30	40	30	30	30
加 強 特 性											
引 張 強 さ (kg/cm ²)		128	130	127	135	160	122	117	123	122	129
伸 び (%)		580	650	670	690	700	700	770	680	650	710
500%引張応力 (kg/cm ²)		76	77	72	74	85	70	68	72	74	72
硬 さ (JIS)		59	58	62	65	66	61	56	62	60	59
耐 熱 老 化 性 (テストメーブ式、125℃×168時間)											
引張強さ変化率 (%)		-9	-10	-5	-1	+5	-6	-6	+1	-5	-4
伸び変化率 (%)		-49	-48	-39	-35	-26	-39	-41	-37	-38	-35
硬 さ 変 化 (ポイント)		+9	+10	+6	+5	+5	+6	+7	+5	+6	+7
耐 溶 剤 亀 裂 性 (破断までの時間、秒)											
イソオクタン/トルエン (体積比 50/50)		51	125	4530	5380	10800	12700	12700	10700	8600	12700
トルエン		18	65	940	1100	1850	2000	2050	1950	1850	2100
アセトン		4	18	135	158	203	230	256	212	206	220
酢酸エチル		20	46	1140	1320	1540	1650	1700	1650	1620	1660
トリクレン		14	35	386	423	461	478	482	472	459	493
メタノール		196	565	← 70000 でも破断しない →							